

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179760  
(43)Date of publication of application : 26.06.2002

---

(51)Int.Cl. C08G 18/80  
C09D 5/00  
C09D129/10  
C09D133/06  
C09D175/04

---

(21)Application number : 2000-380384 (71)Applicant : KYOEISHA CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 14.12.2000 (72)Inventor : OTA TATSURO  
MIZOBUCHI OSAMU

---

## (54) SOL COMPOSITION CONTAINING ACRYLIC RESIN FINE PARTICLES

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sol composition containing acrylic resin fine particles having excellent performances as an undercoating, and free from polyvinylchloride resin.

SOLUTION: This sol composition containing acrylic resin fine powders comprises fine powders of at least either a resin of an acrylic resin obtained by copolymerizing (meth)acrylic acid ester with an unsaturated group-containing carboxy acid or an ester or vinylether thereof, or an acrylic resin obtained by polymerizing (meth)acrylic acid, a terminal block part of an organic diisocyanate polymer, and a terminal block part of a urethane prepolymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179760

(P2002-179760A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 G 18/80  
C 09 D 5/00  
129/10  
133/06  
175/04

識別記号

F I  
C 08 G 18/80  
C 09 D 5/00  
129/10  
133/06  
175/04

テーマコード\*(参考)  
4 J 0 3 4  
D 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-380384(P2000-380384)

(22)出願日 平成12年12月14日(2000.12.14)

(71)出願人 000162076

共栄社化学株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号  
サンマリオン大阪ビル

(72)発明者 大田 達郎

奈良県奈良市西九条町五丁目二番地の五  
共栄社化学株式会社奈良研究所内

(72)発明者 溝潤 治

奈良県奈良市西九条町五丁目二番地の五  
共栄社化学株式会社奈良研究所内

(74)代理人 100088306

弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル樹脂微粉末を含有するゾル組成物

(57)【要約】

【課題】ボリ塩化ビニル樹脂を含まず、下地塗料としての優れた物性を有するアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を提供する。

【解決手段】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、  
(メタ)アクリル酸エステルが不飽和基含有カルボン酸またはそのエステルまたはビニルエーテルと共に重合したアクリル樹脂、および(メタ)アクリル酸エステルが重合したアクリル樹脂の少なくともいずれか一方の樹脂からなる微粉末と、有機ジイソシアネート重合物の末端ブロック体と、ウレタンプレポリマーの末端ブロック体とを含んでいる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸エステルが不飽和基含有カルボン酸またはそのエステルまたはビニルエーテルと共に重合したアクリル樹脂、および(メタ) アクリル酸エステルが重合したアクリル樹脂の少なくともいずれか一方の樹脂からなる微粉末と、有機ジイソシアネート重合物の末端ブロック体と、ウレタンプレポリマーの末端ブロック体とを含むことを特徴とするアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物。

【請求項2】 前記有機ジイソシアネート重合物の末端ブロック体は、アルキルフェノールまたはヒドロキ辛安息香酸エステルにより該重合物の末端イソシアネート基がブロック化されたものであって、その平均分子量が1,000~10,000であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物。

【請求項3】 前記ウレタンプレポリマー末端ブロック体は、ポリオールと有機ジイソシアネートとからなるウレタンプレポリマーの有する末端イソシアネート基がオキシム、アルキルアミン、アルキルフェノール、またはヒドロキ辛安息香酸エステルによりブロック化されたものであって、その平均分子量が2,000~100,000であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物。

【請求項4】 前記ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリマーポリオールのいずれかであって、該ポリオールの平均分子量を該ポリオール1分子中の平均水酸基数で除した1水酸基あたりの分子量が50~2,000であることを特徴とする請求項3に記載のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物。

【請求項5】 請求項1に記載のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物が、塗布されて熱で硬化した被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車車体等の基材の下地塗料に用いられる、アクリル樹脂微粉末を含有するゾル組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車車体等の基材にシーリング塗料や耐チッピング塗料のような下地塗料で下地を形成した上に、上塗り塗料で塗装が施される。

【0003】 従来、下地塗料として、ポリ塩化ビニル樹脂を多量に含有するプラスチゾル組成物が汎用されていた。ポリ塩化ビニル樹脂は柔軟性、抗張力、接着力、難燃性、伸び性等の物性が優れており、これを含むプラスチゾル組成物で形成された被膜も同様な優れた物性を有している。

【0004】 しかしポリ塩化ビニル樹脂は焼却時に有害物質を発生する虞がある。そのため、ポリ塩化ビニル樹脂に代えて水系エマルション樹脂、水性樹脂またはウレ

10

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、ポリ塩化ビニル樹脂を含まず、下地塗料としての優れた物性を有するアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物、およびそれが硬化した被膜を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記の目的を達成するためになされた本発明のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、(メタ) アクリル酸エステルが不飽和基含有カルボン酸またはそのエステルまたはビニルエーテルと共に重合したアクリル樹脂、および(メタ) アクリル酸エステルが重合したアクリル樹脂の少なくともいずれか一方の樹脂からなる微粉末と、有機ジイソシアネート重合物の末端ブロック体と、ウレタンプレポリマーの末端ブロック体とを含んでいる。

20

【0007】 このアクリル樹脂は、平均分子量が50,000~4,000,000であり、そのガラス転移温度( $T_g$ )が20~120°Cであることが好ましい。このようなアクリル樹脂からなる微粉末は、ポリ塩化ビニル樹脂などの柔軟性、抗張力、接着力、難燃性、伸び性の物性を有していない。しかしアクリル樹脂微粉末含有組成物中に有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体と、ウレタンプレポリマー末端ブロック体とが含まれていると、この組成物から形成される被膜は、ポリ塩化ビニル樹脂プラスチゾル組成物から形成される被膜と同等な物性が付与される。

30

【0008】 このアクリル樹脂を形成するためのモノマーである(メタ) アクリル酸エステルとしては例えば(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸tert-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートが挙げられる。不飽和基含有カルボン酸やそのエステルとしては、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸が例示される不飽和カルボン酸；ジエチルマレートやジブチルマレートのマレイン酸エステル、ジエチルフマレートやジブチルフマレートのフマール酸エステルが例示される不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニルが例示されるカルボン酸ビニルエステルが挙げられる。ビニルエーテルには、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルの例示されるビニルアルキルエーテルが挙げられる。

40

【0009】 これらの化合物から得られるアクリル樹脂からなる微粉末には、コーティング塗料、ペースト加

50

工、ブレゲル接着剤、プリプレグ化剤、壁紙等に使用されている市販の微粉末、例えばゼオンアクリルレジンが用いられ、具体的にはゼオンF-301、ゼオンF-303、ゼオンF-303D、ゼオンF-303L、ゼオンF-320、ゼオンF-325、ゼオンF-340A、ゼオンF-340、ゼオンF-345、ゼオンF-351、ゼオンF-360（いずれも日本ゼオン（株）社製の商品名）が挙げられる。これらの2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。アクリル樹脂微粉末の粒径は、大きくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $100\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、基材にアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を下地塗料として塗布して被膜を形成した後、外観上美麗に上塗り塗料を被覆することが困難となってしまう。 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると一層好ましい。ゾル組成物にアクリル樹脂微粉末が含有されていると、従来の組成物と同様な操作により被膜を形成することができる。

【0010】本発明のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を構成する有機ジイソシアネート重合物の末端プロック体は、アルキルフェノールまたはヒドロキシ安息香酸エステルによりこの重合物の末端イソシアネート基がブロック化されたものであって、その平均分子量が $1,000 \sim 10,000$ であることが好ましい。平均分子量が $1,000$ よりも小さないと、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を硬化させて被膜を形成する際に添加される可塑剤と有機ジイソシアネート重合物の末端プロック体との相溶性が高くなりすぎて、基材と被膜との相互作用が弱くなり、接着強度が不充分となってしまう。逆に平均分子量が $10,000$ よりも大きいと、可塑剤との相溶性が低くなりすぎて、有機ジイソシアネート重合物の末端プロック体がゾル組成物中に均一に分散できなくなり、ゾル組成物の粘度を著しく上昇させてしまう。

【0011】有機ジイソシアネート重合物は、少なくとも芳香族ジイソシアネートを含む複数個の有機ジイソシアネートがシアヌレート化して重合したものであることが好ましい。例えば、3分子の有機ジイソシアネートからなる3量体である。この芳香族ジイソシアネートには、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネートが挙げられる。トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートであると一層好ましい。有機ジイソシアネート重合物は、一種類の芳香族ジイソシアネートが重合していくもよく、複数種の芳香族ジイソシアネートが任意の割合で混合されて重合したも

のであってもよい。有機ジイソシアネート重合物は、ヘキサメチレンジイソシアネートの例示される脂肪族ジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートの例示される環状脂肪族ジイソシアネートと、この芳香族ジイソシアネートとが混合されて重合したものであってもよい。有機ジイソシアネート重合物は、末端にイソシアネート基が残存している。

【0012】有機ジイソシアネート重合物の末端プロック体は、この残存したイソシアネート基に、アルキルフェノールやヒドロキシ安息香酸エステルの水酸基が付加してブロック化したものである。アルキルフェノールには、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールの例示される炭素数3以上のアルキル基を有するフェノールが挙げられる。ヒドロキシ安息香酸エステルには、ortho-、meta-またはpara-ヒドロキシ安息香酸エステルが挙げられ、para-ヒドロキシ安息香酸エステルであると一層好ましい。meta-またはpara-ヒドロキシ安息香酸エステルは、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ドデシル基の例示される長鎖アルキル基；ボリオキシエチレン基置換アルキル基、バラオキシプロピレン基置換アルキル基、オキシエチレン基置換長鎖アルキル基、オキシプロピレン基置換長鎖アルキル基の例示されるアルコキシアルキル基のいずれかの基と、meta-またはpara-ヒドロキシ安息香酸とからなるエステルであることが好ましい。ortho-ヒドロキシ安息香酸エステルは、メチル基、エチル基、iso-プロピル基、iso-アルミ基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ドデシル基の例示されるアルキル基；オキシエチレン基置換アルキル基、ボリオキシエチレン基置換アルキル基、オキシプロピレン基置換アルキル基、ボリオキシプロピレン基置換アルキル基の例示されるアルコキシアルキル基；フェニル基、ベンジル基の例示されるアリール基のいずれかの基と、ortho-ヒドロキシ安息香酸とからなるエステルであることが好ましい。

【0013】有機ジイソシアネート重合物末端のプロック体は以下のようにして合成される。先ず、ゾル組成物に含まれる可塑剤中で、有機ジイソシアネートをシアヌレート化して重合させることにより、有機ジイソシアネート重合物を合成する。このとき重合触媒としてマンニッヒ塩基、脂肪酸アルカリ金属塩を用いてもよく、酢酸ブチルの例示される不活性溶剤を用いてもよい。この有機ジイソシアネート重合物に、アルキルフェノールまたはヒドロキシ安息香酸エステルを加え、重合物の末端イソシアネート基に反応させて、有機ジイソシアネート重合物末端プロック体を得る。このとき、ジブチル錫ジラウレートを触媒として用いてもよい。

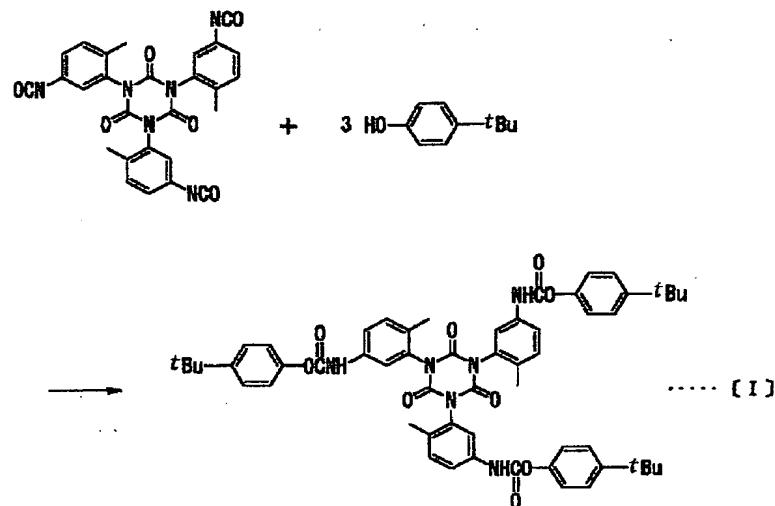
【0014】有機ジイソシアネート重合物である2,4-

5

-トリレンジイソシアートの3量体に、tert-ブチルフェノールを反応させた例を下記化学反応式(I)に示す。

\* [0015]  
【化1】

6



【0016】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物が加熱により硬化する際、有機ジイソシアネート重合物の末端プロック体は、アルキルフェノールやヒドロキシ安息香酸エステルが熱解製して、イソシアネート基を再生し、ウレタンブレポリマーの水酸基と反応し網目状の架橋を形成して高分子化して、粘着性を付与するためのものである。

【0017】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物中の有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体の配合量は、ゾル組成物100重量部に対して1~5重量部であって、アクリル樹脂微粉末100重量部に対して4~100重量部好ましくは8~60重量部である。

【0018】本発明の組成物を構成するウレタンブレポリマー末端ブロック体は、ポリオールと有機ジイソシアネートとからなるウレタンブレポリマーの有する末端イソシアネート基がオキシム、アルキルアミン、アルキルフェノール、またはヒドロキシ安息香酸エステルによりブロック化されたものであって、その平均分子量が2,000～100,000であることが好ましい。

【0019】ウレタンプレポリマーは、ポリエーテルボリオール、ポリエステルボリオール、およびポリマー＝ボリオールのいずれかのボリオールと有機ジイソシアナートとからなる末端水酸基含有ウレタンプレポリマーであることが好ましい。ウレタンプレポリマーは、末端にイソシアナート基が残存している。

【0020】ポリオールの平均分子量をポリオール1分子中の平均水酸基数で除した1水酸基あたりの分子量が50～2,000であることが好ましい。1水酸基あたりの分子量が50未満であると、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を加熱して得られる被膜は結晶性が高くなつて柔軟性が低くなり、2,000より大きいと、被膜の

20 強度が著しく低くなってしまう。100~1500であると一層好ましい。

〔0021〕ポリエーテルポリオールとしては、活性水素含有多官能低分子化合物、例えば、2～3つの官能基を有するものであって、低分子ポリオール、低分子アミン、およびフェノールのいずれかにアルキレンオキサイドを付加させた化合物が好ましいが、低分子ポリオールのアルキレンオキサイド付加物であるとなお好ましい。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヒマシ油およびこれらの誘導体が挙げられるが、プロピレングリコール、グリセリンであると一層好ましい。低分子アミンとして、モノエタノールアミンやジエタノールアミンやトリエタノールアミンの例示されるアルカノールアミン；エチレンジアミンの例示される脂肪族ポリアミンのn-アルキル置換体やアリール置換体、トリレンジアミンの例示される芳香族ポリアミンのn-アルキル置換体やアリール置換体、ビペリシンやn-アミノエチルビペラジンの例示される複素環ポリアミンが挙げられるが、これらの混合物であってもよい。フェノールとして、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、およびビスフェノールが挙げられる。アルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、またはこれらの二種以上の混合物が挙げられるが、プロピレンオキサイド、含有量50重量%以上のプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとの混合物であると一層好ましい。二種以上のアルキレンオキサイドの混合物を用いる場合、低分子ポリオール等に対して付加重合する際、ランダム重合またはプロック重合とすることができ

四〇

【0022】ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸のハライドのいずれかと低分子ポリオールとを重縮合させたポリエステルポリオール；ε-カプロラクトンや&gt;-バレロラクロンの例示されるラクトンをグリセリンやプロピレングリコールの例示される低分子ポリオールと開環重合させたポリラクトンポリオールエステルが挙げられる。ジカルボン酸として、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸の例示される脂肪族ジカルボン酸またはその酸無水物；テレフタル酸、イソフタル酸の例示される芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物が挙げられるが、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、なかでもアジピン酸が特に好ましい。また、ジカルボン酸のハライドと重縮合させる低分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオールに用いられるものと同種の低分子ポリオールやそのアルキレンオキサイド付加物が挙げられるが、グリセリンが一層好ましい。

【0023】ポリマーポリオールとしては、前記のアクリル樹脂を形成するために例示されたものの同種のモノマーと、 $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのコポリマーが挙げられる。

【0024】ポリオールは、ポリエーテルポリオール、  
ポリエステルポリオール、およびポリマーポリオールの  
2種以上を混合して用いてもよい。

【0025】ウレタンプレポリマーを形成する有機ジイソシアネートは、2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメライズドジフェニルメタンジイソシアネート、ウレタン変性ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネートの例示される芳香族ジイソシアネートであることが好ましい。また、これら芳香族ジイソシアネートから得られる、ウレタン変性体、二量体、三量体、カルボジイミド変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体、またはビウレット変性体であってもよい。これらを単独で用いてもよく、複数種を任意の比率に混合して用いてもよい。ヘキサメチレジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの例示される脂肪族ジイソシアネート；水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシリイソシアネート、3-イソシアネートエチル-3, 5, 5-トリエチルシクロヘキシリイソシアネートの例示される環状脂肪族ジイソシアネート。

トのうちのいずれかと、この芳香族ジイソシアナートとの混合物であってもよい。有機ジイソシアナートは、トリレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメライズドジフェニルメタンジイソシアネートであると一層好ましい。

【0026】ポリオールと有機ジイソシアネートとが重付加反応したウレタンプレポリマーは、末端にイソシアネート基が残存している。

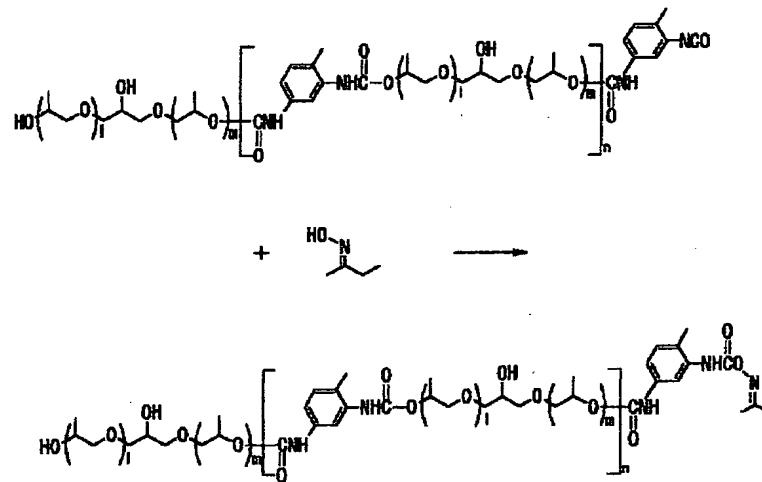
【027】ウレタンプレポリマー末端ブロック体は、ウレタンプレポリマーの有するイソシアネート基に、例えばオキシムの水酸基が付加してブロック化したものである。ウレタンプレポリマー末端ブロック体は、ウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基が、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシムの例示されるオキシム、ジブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンの例示されるアルキルアミン、または前記の有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体の形成に用いられるものと同種のアルキルフェノールやヒドロキシ安息香酸エステルによりブロック化されている。この中から、ウレタンプレポリマーを構成する有機ジイソシアネートの種類や、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の加熱処理温度に応じて、適宜選択されて用いられる。その中でもケトオキシムが一層好ましい。

【0028】ウレタンプレポリマーを合成して調製する際、ポリオールの水酸基の1当量に対し、有機ジイソシアナートのイソシアネート基1.2～2当量、より好ましくは1.3～1.8当量となる量のポリオールと有機ジイソシアナートとを反応させることができ。ウレタンプレポリマーの平均分子量をウレタンプレポリマー中の平均イソシアネート基数で除したイソシアネート基当量は、200～2000であることが好ましい。200未満の場合にはアクリル樹脂粉末含有組成物を加熱して得た樹脂が硬くて脆くなり、一方、2000を越えた場合には接着が悪い。イソシアネート基当量は、300～1500であると一層好ましい。又、ウレタンプレポリマー中のNCO%、すなわちイソシアネート基の分子量42をウレタンプレポリマーのイソシアネート基1個当たりの分子量で除したもののが百分率は、1～20%であることが好ましく2～15%であると一層好ましい。

【0029】ウレタンプレポリマー末端ブロック体は以下のようにして合成される。先ず、ポリオールと有機ジイソシアネートとを、40～120℃、一層好ましくは50～100℃で加熱することにより、ウレタンプレポリマーを合成する。このとき、ジブチル錫ジラウレート、第一錫オクトエートの例示される有機錫化合物、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミンの例示される第三級アミンを反応促進のため

のウレタン重合触媒として用いてもよい。このウレタンプレポリマーに、オキシム、アルキルアミン、アルキルフェノールまたはヒドロキシ安息香酸エステルを加え、ウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基に反応させて、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得る。

【0030】グリセリンにプロピレンオキサイドが付加したポリオールと、2, 4-トリレンジイソシアネートおよび2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物とか\*



..... [II]

【0032】ウレタンプレポリマー末端ブロック体は、アクリル樹脂微粉末の物性を改質し、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の硬化した被膜が、塩化ビニル樹脂プラスチゾル組成物の硬化した被膜と同等の物性を付与するためのものである。ウレタンプレポリマーのオキシムによる末端ブロック体を例にして説明すると、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を100～160℃に加熱処理する際、末端ブロック体からオキシムが解離して末端イソシアネート基を再生し、別なウレタンプレポリマー分子の有する水酸基と順次反応して網目状に架橋することにより、塩化ビニル樹脂プラスチゾル組成物を硬化させたものと同等な柔軟性、抗張力、接着性、難燃性、伸び性が付与される。

【0033】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物中のウレタンプレポリマー末端ブロック体の配合量は、ゾル組成物100重量部に対して2～25重量部であって、アクリル樹脂微粉末100重量部に対して8～100重量部であることが好ましい。

【0034】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、さらに可塑剤、硬化剤、充填剤、増粘剤、発泡剤の例示される添加剤を含んでいてもよい。

【0035】可塑剤としては、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレートの例示されるフタル酸系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルア

\* らなるウレタンプレポリマーに、メチルエチルケトンオキシムを反応させてウレタンプレポリマーブロック体が生成する一例を下記化学反応式(II)に示す。なお式には2, 4-トリレンジイソシアネートの場合の例を示している。

【0031】

【化2】

ジベート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジ-2-エチルヘキシルセバテートの例示される脂肪酸エステル系可塑剤；リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシルの例示されるリン酸エステル系可塑剤が挙げられ、これらの複数を任意の比率で混合して用いてよい。可塑剤は、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の安定性、硬化性、硬化後の硬度、耐熱性、粘度および相溶性の性能の要求性能に応じて適宜選ばれる。アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物中の可塑剤の配合量は、アクリル樹脂微粉末100重量部に対して30～300重量部であることが好ましい。

【0036】硬化剤としては、アジピン酸ジヒドロジド、セバシン酸ジヒドロジドの例示される酸ヒドロジド系硬化剤；ジシアニジアミド、n-ブチルジシアニジアミドの例示されるジシアニジアミド系硬化剤；ジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラミンまたはヘキサメチレンジアミンのいずれかとノボラックフェノールとの付加物が用いられる。具体的には、アミキュア-PN-23、MY-24、PN-D、MY-D、またはPN-H(いずれも味の素(株)社製の商品名)、フジキュア-FXE-1000またはFXR-1030(いずれも富士化成工業(株)社製の商品名)、アジピン酸ジヒドロジド(ADH)が挙げられる。硬化剤は、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の貯蔵安定性、硬化性を考慮し、融点、T<sub>g</sub>等の物性により適宜選択する。

【0037】充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、ケイソウ土、カオリンの例示される無機系充填剤；再生粉末ゴム、再生塗料微粉末の例示される有機系充填剤；ガラスバルーン、シリカバルーンの例示される軽量化のための中空体が用いられる。増粘剤としては、ヘントナイト、無水シリカ、金属石鹼が用いられる。発泡剤としては、アゾジカルボンアミドの例示されるアゾ化合物、N,N'-ジジニトロソベンタメチレンテトラミンの例示されるニトロソ化合物、ヒドラゾンカルボンアミド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドラジド)の例示されるヒドラジン誘導体、炭酸水素ナトリウムの例示される重炭酸塩が挙げられ、単独または複合物として用いられる。発泡助剤として尿素が用いられることがある。

【0038】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、例えばアクリル樹脂の微粉末、有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体、ウレタンプレポリマー末端ブロック体、可塑剤、および必要に応じて硬化剤、充填剤、増粘剤、安定剤、難燃剤、発泡剤の添加剤を分散混練機によって均一混練した後、減圧脱泡すると得られる。

【0039】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を基材に塗布する方法は、例えば、流し込み、浸漬、スプレー塗り、刷毛塗りが挙げられるが、その基材の用途によって適宜選択される。

【0040】本発明の被膜は、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物が、塗布されて熱で硬化したものである。例えば基材に塗布されたアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、比較的の低温例えば100～160°Cで短時間、加熱処理すると、焼き付けられて被膜が形成する。加熱処理は約120°Cで30分程度行うことが一層好ましい。この被膜は、ポリ塩化ビニルプラスチゾル組成物の加熱処理した被膜と同等な優れた物性を有している。

#### 【0041】

【実施例】以下、本発明を適用するアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物について具体的に説明する。

【0042】有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体を製造した例を製造例A～D、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を製造した例を製造例E～Hに示す。

【0043】〔有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体の製造例〕

(製造例A)攪拌機、温度計および窒素導入管の付いたフラスコに、トリレンジイソシアネートの三量体174重量部およびジイソノニルフタレート(DINP)129.6重量部を加えた後、さらにtert-ブチルフェノール150重量部およびジブチル錫ジラウレート0.3重量部を加え、窒素気流下、50～80°Cで攪拌して反応させた。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき2260cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収ピークが観測されなくなるまで反応させると、20%のトリレンジイソシアネート重合物アルキルフェノールブロック体を含む

ジイソノニルフタレート溶液が得られた。

【0044】(製造例B)tert-ブチルフェノールに代えて、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステルを用いたこと以外は製造例Aと同様にして、20%のトリレンジイソシアネート重合物ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステルブロック体を含むジイソノニルフタレート溶液が得られた。

【0045】(製造例C)攪拌機、温度計、および窒素導入管の付いたフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体168重量部、ジイソノニルフタレート(DINP)127.2重量部を加えた後、tert-ブチルフェノール150重量部、およびジブチル錫ジラウレート0.3重量部を加え、窒素気流下、50～80°Cで攪拌して反応させる。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき2260cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収ピークが観測されなくなるまで反応させると、20%の濃度のヘキサメチレンジイソシアネート重合物のアルキルフェノールブロック体を含むジイソノニルフタレート(DINP)溶液が得られる。

【0046】(製造例D)ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体に代えてトリレンジイソシアネートの三量体174重量部を用いたこと、ジイソノニルフタレート(DINP)104.4重量部としたこと、tert-ブチルフェノールに代えてメチルエチルケトンオキシム87重量部を用いたこと以外は製造例Cと同様にして、トリレンジイソシアネート重合物のメチルエチルケトンオキシムブロック体を含むジイソノニルフタレート溶液を製造した。

【0047】〔ウレタンプレポリマー末端ブロック体の製造例〕

(製造例E)攪拌機、温度計および窒素導入管の付いたフラスコに、トリレンジイソシアネート174重量部、グリセリン1当量にプロピレンオキサイド50当量が付加した平均分子量3,000のポリオール1,000重量部、ジブチル錫ジラウレート0.3重量部を加え、窒素気流下、50～80°Cで攪拌して反応させた。次いでこの反応混合物にメチルエチルケトンオキシム43.5重量部を滴下し反応させた。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき2260cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収ピークが観測されなくなるまで反応させると、ウレタンプレポリマー末端ブロック体が得られた。

【0048】(製造例F)トリレンジイソシアネートに代えて、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)との当量混合物を用いたこと以外は製造例Eと同様にして、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得た。

【0049】(製造例G)グリセリンにプロピレンオキサイドが付加したポリオールに代えて、グリセリンに3-バレロラクトンが開環重合した平均分子量3000の

ポリオールを用いたこと以外は、製造例Eと同様にして、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得た。

【0050】(製造例H)メチルエチルケトンオキシムに代えて、ジブチルアミンを用いたこと以外は、製造例Eと同様にして、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得た。

【0051】(製造例I)メチルエチルケトンオキシムに代えて、tert-ブチルフェノールを用いたこと以外は、製造例Eと同様にして、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得た。

【0052】(製造例J)攪拌機、温度計および窒素導入管の付いたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート168重量部、エチレングリコール1当量にプロピレンオキサイド50当量が付加した平均分子量3,000のポリオール1500重量部、ジブチル錫ジラウレート0.3重量部を加え、窒素気流下、50～80°Cで反応させた。次いでこの反応混合物にメチルエチルケトン43.5重量部を滴下し反応させた。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき $2260\text{cm}^{-1}$ のイソシアネート基の吸収ピークが観測されなくなるまで反応させると、ウレタンプレポリマー末端ブロック体が得られた。

【0053】(製造例K)エチレングリコールにプロピレンオキサイドが付加したポリオールに代えて、グリセリン1当量にプロピレンオキサイド50当量が付加した平均分子量3,000のポリオールを用いたこと以外は製造例Jと同様にして、ウレタンプレポリマー末端ブロック体を得た。

【0054】(アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の試作例)前記製造例A～Dの有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体、および製造例E～Hのウレタンプレポリマー末端ブロック体を用い、本発明を適用するアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の試作の例を実施例1～7に示し、本発明を適用外のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の試作の例を比較例1～4に示す。

【0055】(実施例1)製造例Aで得た有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体の20%溶液の5重量部、製造例Eで得たウレタンプレポリマー末端ブロック体8重量部、アクリル樹脂微粉末としてゼオンF-340の24重量部、可塑剤としてジイソノニルフタレート(DINP)36重量部、充填剤として炭酸カルシウムであるカルシーズPL-10(神島化学工業(株)社製の商品名)40重量部、硬化剤としてアミキュア-PN-23の0.5重量部、同じく硬化剤としてアジビン酸ジヒドラジド(ADH)0.2重量部を混練機に仕込み、30分間混練した後、脱泡し、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を得た。

【0056】(実施例2～7、および比較例1～4)有機ジイソシアネート重合物末端ブロック体と、ウレタンプレポリマー末端ブロック体とは製造例A～Kのいずれ

かにより得られたものを表1に記載のとおりに用いたこと以外、実施例1と同様にしてアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を得た。

【0057】なお、アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物には、必要に応じて難燃剤、発泡剤、安定剤が添加されていてもよい。シーリング・コーティングには難燃剤は不要であり、耐チッピング塗料には発泡剤が添加され難燃剤が添加されてもよい。

【0058】[物性評価試験]実施例1～7と比較例1～4の各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物の物性の評価試験を以下のようにして行った。夫々の結果は表1に示してある。

【0059】(引張り剪断接着強度試験)カチオン電着塗装の施された金属板を、試験片25.4mm×90mmの試験片とした。この試験片に各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を、25.4mm四方で厚さ1.0mmに塗布した後、120°Cで30分間熱処理すると、試験用塗膜が形成された。この塗膜について、JIS K-6830に従って、その引張り剪断接着強度を測定した。表1に示すとおり、実施例はいずれも20kg/cm<sup>2</sup>以上と強く、比較例は弱かった。また、その剪断破壊面の状態を目視で観察し、凝集破壊であればcf、界面破壊であればafと表1に示している。実施例はいずれも凝集破壊であり、比較例はいずれも界面破壊であった。

【0060】(貯蔵安定性試験)アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を35°Cで10日間貯蔵した。貯蔵前後の25°Cにおける粘度をB型粘度計を用いて測定し、貯蔵前後の増粘率を求めた。いずれも増粘率は40%未満であり、良好であった。

【0061】(塗膜の黄変試験)カチオン電着塗装板を基材として、各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成を塗布して、厚さ5mmの下地塗膜を形成した。これを140°Cで10分間加熱処理した後、さらに上塗り塗料スーパー ホワイト326(関西ペイント(株)社製)を塗布して膜厚5μmの上塗り塗膜を形成した。これを140°Cで20分間加熱処理したものを試験片とし、フェードメーターで200時間曝露した後の黄変の有無を目視で観察したが、いずれも黄変していなかった。

【0062】(伸び率測定試験)ガラス板上に各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を塗布して膜厚1mmとなるダンベル型スペーサーを置いて塗布し、120°Cで30分間加熱処理した後、25°Cで1日間放置し試験片を作製した。20°C恒温恒湿の状態での試験片の伸び率を、レオメーターMODEL CR-2000DまたはCR-300(いずれもSUN SCIENTIFIC CO.LTD社製の商品名)により測定した。実施例1～7、比較例2はいずれも伸び率が200%を超えた伸び性を示したが、比較例1、3、4は200%に至らず伸び性が悪かった。

【0063】(低温特性試験) 前記の伸び率測定試験と同様にして試験片を作製した。-30°C雰囲気中の試験片の伸び率を、同様のレオメーターにより測定した。実施例1~7および比較例1~2は低温にも係わらずいずれも伸び率が60%を超えた伸び性を示したが、比較例3~4は60%に至らず伸び性が悪かった。

【0064】(耐熱試験) カチオン電着塗装板を基材として、各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を塗布して厚さ5mmの試験用塗膜を形成し、120°Cで30分間加熱処理した後、さらに160°Cで60分間の追加熱処理を行った。塗膜表面の状態を観察し、壊重合していないものを○、壊重合しているものを×で示した。実施例1~6と比較例1~2はいずれも壊重合しておらず耐熱性に優れていたが、実施例7と比較例3~4は壊重合し\*

10

\* ており耐熱性が良くなかった。

【0065】(耐水性試験) カチオン電着塗装板を基材として、各アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物を塗布して厚さ1mmの試験用塗膜を形成し、常温にて1日放置した後、30°Cの水の中に1日浸漬した。これを取り出し、水分を拭きとり常温で開放乾燥して試験片とした。次に、塗膜を基盤目状にカットしセロハンテープを貼付した後、塗膜面と平行に、引裂くようにセロハンテープを引張って剥離したときに、100/100であるものを○、ないものを×で示した。実施例1~6は耐水性に優っていたが、実施例7と比較例1~4は耐水性が良くなかった。

【0066】

【表1】

表. 1

		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
配合量 (重量部)	有機ジイソシアート 重合物の 末端プロック体	製造例A	5			5	5			5		
		製造例B		5	5			5				5
		製造例C							5			
		製造例D								5		
		製造例E	8		8				8			
		製造例F		8		8				8		
		製造例G					8					
		製造例H						8				
		製造例I							8			
		製造例J								8		
		製造例K									8	
物性評価試験	アクリル樹脂微粉末(ゼオンF-304)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	可塑剤(DINP)	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	充填剤(カルシス PL-10)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	硬化剤(アミキュア PN-23)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硬化剤(ADH)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物性評価試験	引張り剪断 接着強度試験	強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	24	20	22	22	24	20	24	7	11	14
		剪断破壊面の状態	cf	cf	cf	cf	cf	cf	af	af	af	af
	貯蔵安定性試験	増粘率 (%)	30	35	36	31	33	30	32	30	33	30
	塗膜の黄変試験	黄変の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	伸び率測定試験	20°Cの伸び率 (%)	220	230	205	245	200	200	210	190	200	160
		伸び性の良否	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	低温特性試験	-30°Cの伸び率 (%)	80	90	75	80	60	65	60	70	70	45
		伸び性の良否	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
物性評価試験	耐熱試験	耐熱性の良否	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐水性試験	耐水性の良否	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0067】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のアクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂を含有しない。このゾル組成物を塗布し加熱処理後

に形成される被膜は、ポリ塩化ビニルプラスチゾル組成物の加熱処理した被膜と同等な優れた柔軟性、抗張力、接着性、伸び性、耐久性の物性を有している。

【0068】アクリル樹脂微粉末含有ゾル組成物は、比

較的低温、短時間の熱処理で簡便に金属塗装面、特にカチオン電着塗装面に被膜を形成することができる。そのため、自動車工業における車体の防錆、飛石の緩衝、およびピンホールの目止め等を目的としたシーリング剤、\*

\*コーティング剤、耐チッピング塗料として用いられる。さらに、既存のポリ塩化ビニルプラスチゾル組成物の被膜設備や熱処理設備をそのまま使用できる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DB03 DC02 DF01  
DF11 DF12 DF14 DG01 DG02  
DG03 DG04 DG05 DP03 DP18  
HA01 HA02 HA07 HA13 HC01  
HC03 HC06 HC07 HC12 HC22  
HC37 HC52 HC64 HD02 HD03  
HD07 HD12 JA01 JA41 JA42  
JA43 JA44 MA22 QA05 QA07  
QB12 QC08 RA07  
4J038 CE052 CF102 CG032 CG062  
CG142 CH032 CH042 CH122  
DG111 DG112 DG131 DG132  
DG191 DG192 DG301 DG302  
MA14 NA11 NA12 NA27 PA19  
PB07 PC02

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (Meta) The acrylic resin impalpable powder content sol constituent characterized by acrylic ester including the impalpable powder of a partial saturation radical content carboxylic acid, its ester or vinyl ether, the copolymerized acrylic resin, and (meta) the acrylic resin in which acrylic ester carried out the polymerization which consists of one of resin at least, the end block object of an organic diisocyanate polymerization object, and the end block object of an urethane prepolymer.

[Claim 2] The end block object of said organic diisocyanate polymerization object is an acrylic resin impalpable powder content sol constituent according to claim 1 which the end isocyanate radical of this polymerization object is blocked by alkylphenol or hydroxybenzoic-acid ester, and is characterized by the average molecular weight being 1,000-10,000.

[Claim 3] Said urethane prepolymer end block object is an acrylic resin impalpable powder content sol constituent according to claim 1 which the end isocyanate radical which the urethane prepolymer which consists of polyol and organic diisocyanate has is blocked by the oxime, alkylamine, alkylphenol, or hydroxybenzoic-acid ester, and is characterized by the average molecular weight being 2,000-100,000.

[Claim 4] Said polyol is an acrylic resin impalpable powder content sol constituent according to claim 3 characterized by being either polyether polyol, polyester polyol and polymer polyol, and the molecular weight per [ which \*\*(ed) average molecular weight of this polyol with the number of average hydroxyl groups in this polyol 1 molecule ] one hydroxyl group being 50-2,000.

[Claim 5] The coat which the acrylic resin impalpable powder content sol constituent according to claim 1 was applied, and hardened with heat.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the sol constituent containing acrylic resin impalpable powder used for the sealer of base materials, such as an automobile car body.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Upwards, the substrate was formed in base materials, such as an automobile car body, by sealer like a sealing coating or a chipping-proof coating, and paint is performed with top coat.

[0003] Conventionally, the plastisol constituent which contains polyvinyl chloride resin so much was used widely as a sealer. Polyvinyl chloride resin is excellent in physical properties, such as flexibility, tensile strength, adhesive strength, fire retardancy, and extensibility, and has the outstanding physical properties with the same said of the coat formed with the plastisol constituent containing this.

[0004] However, polyvinyl chloride resin has a possibility of generating harmful matter, at the time of incineration. Therefore, although the constituent which replaces with polyvinyl chloride resin and contains drainage system emulsion resin, aquosity resin, or urethane resin is examined, the physical properties like the coat which also formed the coat formed by any with the polyvinyl chloride resin plastisol constituent are not acquired.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was made in order that this invention might solve the aforementioned technical problem, and it aims at offering the acrylic resin impalpable powder content sol constituent which has the physical properties which were excellent as a sealer, and the coat which it hardened excluding polyvinyl chloride resin.

**[0006]**

[Means for Solving the Problem] As for the acrylic resin impalpable powder content sol constituent of this invention made in order to attain the aforementioned purpose, acrylic ester (meta) includes the impalpable powder of a partial saturation radical content carboxylic acid, its ester or vinyl ether, the copolymerized acrylic resin, and (meta) the acrylic resin in which acrylic ester carried out the polymerization which consists of one of resin at least, the end block object of an organic diisocyanate polymerization object, and the end block object of an urethane prepolymer.

[0007] Average molecular weight is 50,000-4,000,000, and, as for this acrylic resin, it is desirable that that glass transition temperature (Tg) is 20-120 degrees C. The impalpable powder which consists of such acrylic resin does not have the physical properties of the flexibility like polyvinyl chloride resin, tensile strength, adhesive strength, fire retardancy, and extensibility. However, if the organic diisocyanate polymerization object end block object and the urethane prepolymer end block object are included in the acrylic resin impalpable powder content constituent, physical properties with the coat equivalent to the coat formed from a polyvinyl chloride resin plastisol constituent formed from this constituent will be given.

[0008] As acrylic ester which is a monomer for forming this acrylic resin (meta), they are an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), isobutyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) tert-butyl, and an acrylic acid (meta). 2-ethylhexyl, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate are mentioned. Unsaturated-

carboxylic-acid ester as which the maleate of unsaturated-carboxylic-acid; diethyl malate or dibutyl maleate and the boletic acid ester of diethylfumarate or dibutylfumarate as which an acrylic acid (meta), a maleic acid, and a fumaric acid are illustrated are illustrated as a partial saturation radical content carboxylic acid or its ester; the carboxylic-acid vinyl ester as which vinyl acetate, propionic-acid vinyl, and stearin acid vinyl are illustrated is mentioned. The vinyl alkyl ether as which vinyl ethyl ether and vinyl butyl ether are illustrated is mentioned to vinyl ether.

[0009] In the impalpable powder which consists of acrylic resin obtained from these compounds A coating coating, paste technique, pregel adhesives, a prepreg-ized agent, It is used, the impalpable powder, for example, the ZEON acrylic resin, of marketing currently used for wallpaper etc.

Specifically ZEON F-301, ZEON F-303, ZEON F-303D, ZEON F-303L, ZEON F-320, ZEON F-325, ZEON F-340A, ZEON F-340, ZEON F-345, ZEON F-351, and ZEON F-360 (trade name [ all ] by Nippon Zeon [ Co., Ltd. ] Co., Ltd.) are mentioned. These two or more sorts may be mixed and used at a rate of arbitration. Even if the particle size of acrylic resin impalpable powder is large, it is desirable that it is 100 micrometers. the exterior if larger than 100 micrometers, after applying an acrylic resin impalpable powder content sol constituent to a base material as a sealer and forming a coat -- it will be difficult to cover top coat beautiful. It is much more desirable in it being 30 micrometers or less. If acrylic resin impalpable powder contains in the sol constituent, a coat can be formed by the same actuation as the conventional constituent.

[0010] The end isocyanate radical of this polymerization object is blocked by alkylphenol or hydroxybenzoic-acid ester, and, as for the end block object of the organic diisocyanate polymerization object which constitutes the acrylic resin impalpable powder content sol constituent of this invention, it is desirable that that average molecular weight is 1,000-10,000. If average molecular weight is smaller than 1,000, the compatibility of the plasticizer and the end block object of an organic diisocyanate polymerization object which are added in case an acrylic resin impalpable powder content sol constituent is stiffened and a coat is formed becomes high too much, and the interaction of a base material and a coat will become weak and will be inadequate [ bond strength ]. Conversely, if a mean molecular weight is larger than 10,000, compatibility with a plasticizer becomes low too much, in a sol constituent, it becomes impossible for the end block object of an organic diisocyanate polymerization object to distribute to homogeneity, and it will raise the viscosity of a sol constituent remarkably.

[0011] As for an organic diisocyanate polymerization object, it is desirable that two or more organic diisocyanate which contains aromatic series diisocyanate at least rate-izes [ SHIANU-], and carries out a polymerization. For example, it is the trimer which consists of organic diisocyanate of three molecules. 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, triphenylmethane color diisocyanate, toluidine diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, and diphenylsulfone diisocyanate are mentioned to this aromatic series diisocyanate. It is much more desirable in their being tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, and xylylene diisocyanate. One kind of aromatic series diisocyanate may be carrying out the polymerization of the organic diisocyanate polymerization object, and two or more sorts of aromatic series diisocyanates may mix and carry out a polymerization at a rate of arbitration. The annular aliphatic series diisocyanate as which the aliphatic series diisocyanate as which hexamethylene di-isocyanate is illustrated, and isophorone diisocyanate are illustrated, and this aromatic series diisocyanate may mix and carry out the polymerization of the organic diisocyanate polymerization object. As for an organic diisocyanate polymerization object, the isocyanate radical remains at the end.

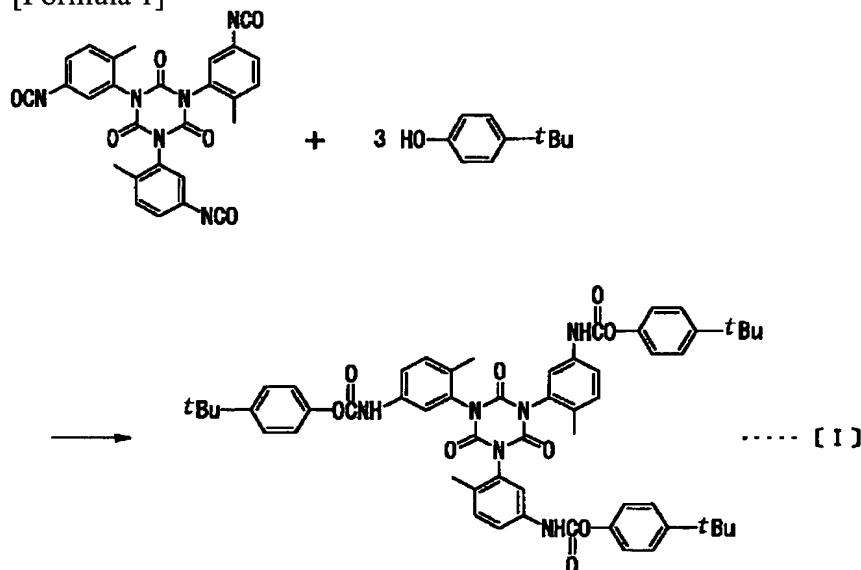
[0012] The hydroxyl group of alkylphenol or hydroxybenzoic-acid ester adds and blocks the end block object of an organic diisocyanate polymerization object on this isocyanate radical that remained. The phenol which has a with a carbon numbers of three or more as which an isopropyl phenol, butylphenol, octyl phenol, and nonyl phenol are illustrated alkyl group is mentioned to alkylphenol. It is much more desirable in ortho-, meta-, or para-hydroxybenzoic-acid ester being mentioned to hydroxybenzoic-acid ester, and it being para-hydroxybenzoic-acid ester. The long-chain alkyl group as which, as for meta- or para-hydroxybenzoic-acid ester, a PUCHIRU radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, a nonyl radical, and the dodecyl are illustrated to n-; it is

desirable that it is ester which consists of one radical of the alkoxyalkyl groups as which a polyoxyethylene radical permutation alkyl group, a parao KISHIPURO pyrene radical permutation alkyl group, an oxyethylene radical permutation long-chain alkyl group, and an oxypropylene radical permutation long-chain alkyl group are illustrated, and meta- or a para-hydroxybenzoic acid, ortho-hydroxybenzoic-acid ester A methyl group, an ethyl group, an iso-propyl group, an iso-aluminum radical, n-butyl, To sec-butyl, tert-butyl, and n-, a PUCHIRU radical, n-octyl radical, A 2-ethylhexyl radical, a nonyl radical, the alkyl group as which the dodecyl is illustrated; An oxyethylene radical permutation alkyl group, The alkoxyalkyl group as which a polyoxyethylene radical permutation alkyl group, an oxypropylene radical permutation alkyl group, and a polyoxypropylene radical permutation alkyl group are illustrated; One radical of the aryl groups as which a phenyl group and benzyl are illustrated, It is desirable that it is ester which consists of an ortho-hydroxybenzoic acid. [0013] The block object of an organic diisocyanate polymerization object end is the following, and is made and compounded. First, an organic diisocyanate polymerization object is compounded by SHIANU-rate-izing organic diisocyanate and carrying out a polymerization in the plasticizer included in a sol constituent. At this time, a Mannich base and a fatty-acid alkali-metal salt may be used as a polymerization catalyst, and the inactive solvent with which butyl acetate is illustrated may be used. Add alkylphenol or hydroxybenzoic-acid ester to this organic diisocyanate polymerization object, it is made to react to the end isocyanate radical of a polymerization object, and an organic diisocyanate polymerization object end block object is acquired. At this time, a dibutyl tin JIRAU rate may be used as a catalyst.

[0014] The example which made tert-butylphenol react to the trimer of 2 and 4-tolylene diisocyanate which is an organic diisocyanate polymerization object is shown in the following reaction formula (I).

[0015]

[Formula 1]



[0016] In case an acrylic resin impalpable powder content sol constituent hardens with heating, the end block object of an organic diisocyanate polymerization object is for alkylphenol and hydroxybenzoic-acid ester \*\*\*\*\*\*(ing) and reproducing an isocyanate radical, reacting with the hydroxyl group of an urethane prepolymer, forming and macromolecule-izing mesh-like bridge formation, and giving adhesiveness.

[0017] the loadings of the organic diisocyanate polymerization object end block object in an acrylic resin impalpable powder content sol constituent -- the sol constituent 100 weight section -- receiving -- 1 - 5 weight section -- it is -- the acrylic resin impalpable powder 100 weight section -- receiving -- the 4 - 100 weight section -- it is 8 - 60 weight section preferably.

[0018] The end isocyanate radical which the urethane prepolymer which consists of polyol and organic diisocyanate has is blocked by the oxime, alkylamine, alkylphenol, or hydroxybenzoic-acid ester, and, as for the urethane prepolymer end block object which constitutes the constituent of this

invention, it is desirable that the average molecular weight is 2,000-100,000.

[0019] As for an urethane prepolymer, it is desirable that it is the end hydroxyl-group content urethane prepolymer which consists of one of the polyols and the organic diisocyanates of polyether polyol, polyester polyol, and polymer polyol. As for an urethane prepolymer, the isocyanate radical remains at the end.

[0020] It is desirable that the molecular weight per [ which \*\*(ed) average molecular weight of polyol with the number of average hydroxyl groups in polyol 1 molecule ] one hydroxyl group is 50-2,000. The reinforcement of a coat will become remarkably low, if crystallinity becomes high, flexibility becomes low and the coat which heats an acrylic resin impalpable powder content sol constituent as the molecular weight per one hydroxyl group is less than 50, and is obtained is larger than 2000. It is much more desirable in it being 100-1500.

[0021] Although the compound which it has [ compound ] an active hydrogen content polyfunctional low molecular weight compound, for example, 2-3 functional groups, and made alkylene oxide add to either low-molecular polyol, a low-molecular amine and a phenol as polyether polyol is desirable, in addition, it is desirable in it being the alkylene oxide addition product of low-molecular polyol. As low-molecular polyol, although ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, trimethylol propane, a glycerol, castor oil, and these derivatives are mentioned, it is much more desirable in their being propylene glycol and a glycerol. Alkanolamine as which monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine are illustrated as a low-molecular amine; you may be such mixture although the heterocycle polyamine as which n-alkylation object of aliphatic series polyamine with which ethylenediamine is illustrated, an aryl substitution product, n-alkylation object of aromatic series polyamine with which tolylenediamine is illustrated, an aryl substitution product, a piperidine, and n-aminoethyl piperazine are illustrated is mentioned. A catechol, resorcinol, a hydroquinone, and a bisphenol are mentioned as a phenol. As alkylene oxide, although ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, or two or more sorts of such mixture are mentioned, it is much more desirable in it being the mixture of propylene oxide, propylene oxide of 50 % of the weight or more of contents, and ethyleneoxide. When using the mixture of two or more sorts of alkylene oxide, in case addition polymerization is carried out to low-molecular polyol etc., it can consider as a random polymerization or block polymerization.

[0022] The poly lactone polyol ester which polyester polyol made carry out ring opening polymerization of the lactone as which dicarboxylic acid, dicarboxylic acid ester, the polyester polyol; epsilon-caprolactone to which the polycondensation of either and low-molecular polyol of halide of dicarboxylic acid was carried out, and delta-BARERORA kuron are illustrated to the low-molecular polyol as which a glycerol and propylene glycol are illustrated is mentioned. The aliphatic series dicarboxylic acid with which an adipic acid, a sebacic acid, a maleic acid, and dimer acid are illustrated as dicarboxylic acid, or its acid anhydride; although the aromatic series dicarboxylic acid with which a terephthalic acid and isophthalic acid are illustrated, or its acid anhydride is mentioned, aliphatic series dicarboxylic acid is desirable and especially an adipic acid is desirable especially. Moreover, although what is used for polyether polyol, and low-molecular polyol of the same kind and its alkylene oxide addition product are mentioned as low-molecular polyol which carries out a polycondensation to the halide of dicarboxylic acid, a glycerol is much more desirable.

[0023] Although it was illustrated as polymer polyol in order to form the aforementioned acrylic resin, the copolymer of a monomer of the same kind and beta-hydroxyethyl (meta) acrylate is mentioned.

[0024] Two or more sorts of polyether polyol, polyester polyol, and polymer polyol may be mixed and used for polyol.

[0025] The organic diisocyanate which forms an urethane prepolymer 2, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, Carbodiimide denaturation diphenylmethane diisocyanate, poly MERAIZUDO diphenylmethane diisocyanate, Urethane denaturation diphenylmethane diisocyanate, denaturation diphenylmethane diisocyanate, Tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, It is desirable that it is the aromatic series diisocyanate as which naphthalene diisocyanate, triphenylmethane color diisocyanate, toluidine diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, and diphenylsulfone diisocyanate are illustrated. Moreover, you may be the urethane denaturation object acquired from these aromatic

series diisocyanate, a dimer, a trimer, a carbodiimide denaturation object, an aloha shirt NETO denaturation object, an urea denaturation object, or a biuret denaturation object. These may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used for the ratio of arbitration. Aliphatic series diisocyanate as which hexa MECHIRE diisocyanate and trimethyl hexamethylene di-isocyanate are illustrated; hydro-diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate, 3-isocyanate ethyl - You may be either of the annular aliphatic series diisocyanate as which 3, 5, and 5-triethyl cyclohexyl isocyanate is illustrated, and mixture with this aromatic series diisocyanate. Organic diisocyanate is much more desirable in their being tolylene diisocyanate, 2, - diphenylmethane diisocyanate, and 4'4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, carbodiimide denaturation diphenylmethane diisocyanate, and poly MERAIZUDO diphenylmethane diisocyanate.

[0026] As for the urethane prepolymer in which polyol and organic diisocyanate carried out the polyaddition reaction, the isocyanate radical remains at the end.

[0027] The hydroxyl group of an oxime adds and blocks an urethane prepolymer end block object on the isocyanate radical which an urethane prepolymer has. The urethane prepolymer end block object is blocked by alkylphenol of the same kind or hydroxybenzoic-acid ester with the oxime as which the aceto oxime, methylethyl ketoxime, and methyl isobutyl ketoxime are illustrated for the end isocyanate radical of an urethane prepolymer, dibutyl amine, G 2-ethylhexylamine, the alkylamine as which dicyclohexylamine is illustrated, or the thing by which it is used for formation of the aforementioned organic diisocyanate polymerization object end block object. According to the class of organic diisocyanate which constitutes an urethane prepolymer, and the heat-treatment temperature of an acrylic resin impalpable powder content sol constituent, from this inside, it is chosen suitably and used from it. Ketoxime is much more desirable also in it.

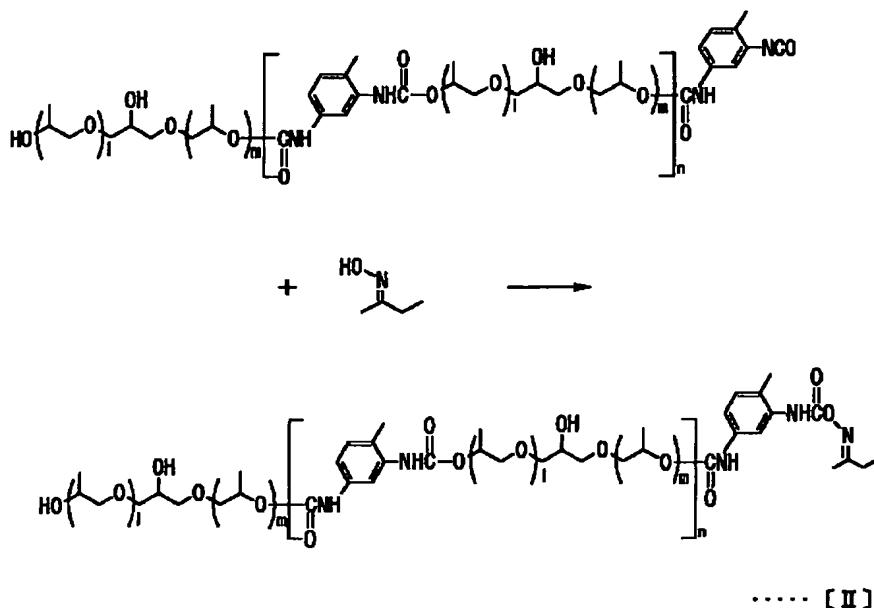
[0028] In case an urethane prepolymer is compounded and prepared, it is desirable to make the polyol and the organic diisocyanate of the amount which turns into 1.3-1.8Eq more preferably react 1.2-2Eq of isocyanate radicals of organic diisocyanate to 1Eq of the hydroxyl group of polyol. the average molecular weight of an urethane prepolymer -- the average isocyanate in an urethane prepolymer -- as for the isocyanate radical equivalent which \*\*(ed) with the base, it is desirable that it is 200-2000. Adhesion is bad, when it becomes the resin which heated and obtained the acrylic resin powder content constituent is hard to the case of less than 200, and weak against it and 2000 is exceeded on the other hand. The isocyanate radical equivalent is much more desirable in it being 300-1500. Moreover, although molecular weight 42 of NCO% in an urethane prepolymer, i.e., an isocyanate radical, was \*\*(ed) with the molecular weight per isocyanate radical of an urethane prepolymer, as for a percentage, it is much more desirable in it being 2 - 15% preferably that it is 1 - 20%.

[0029] An urethane prepolymer end block object is the following, and is made and compounded. First, an urethane prepolymer is compounded by heating much more preferably polyol and 40-120 degrees C of organic diisocyanate at 50-100 degrees C. At this time, the tertiary amine as which the organic tin compound with which a dibutyl tin JIRAU rate and the first tin octoate are illustrated, triethylamine, triethylenediamine, and dimethyl benzylamine are illustrated may be used as an urethane polymerization catalyst for promotion of a reaction. Add an oxime, alkylamine, alkylphenol, or hydroxybenzoic-acid ester to this urethane prepolymer, it is made to react to the end isocyanate radical of an urethane prepolymer, and an urethane prepolymer end block object is acquired.

[0030] An example which methyl ethyl ketone oxime is made to react to the urethane prepolymer which consists of polyol which propylene oxide added to the glycerol, and mixture of 2 and 4-tolylene diisocyanate and 2, and 6-tolylene diisocyanate, and an urethane prepolymer block object generates is shown in the following reaction formula (II). In addition, the example in the case of 2 and 4-tolylene diisocyanate is shown in the formula.

[0031]

[Formula 2]



[0032] An urethane prepolymer end block object is for giving physical properties with the coat equivalent to the coat which the polyvinyl chloride resin plastisol constituent hardened which reformed the physical properties of acrylic resin impalpable powder, and the acrylic resin impalpable powder content sol constituent hardened. If the end block object by the oxime of an urethane prepolymer is made into an example and explained, in case an acrylic resin impalpable powder content sol constituent will be heat-treated at 100-160 degrees C, flexibility equivalent to what stiffened the vinyl-chloride-resin plastisol constituent, tensile strength, an adhesive property, fire retardancy, and extensibility are given by an oxime's \*\*\*\*(ing) from an end block object, reproducing an end isocyanate radical, carrying out a sequential reaction with the hydroxyl group which another urethane prepolymer molecule has, and constructing a bridge in the shape of a mesh.

[0033] The loadings of the urethane prepolymer end block object in an acrylic resin impalpable powder content sol constituent are 2 - 25 weight section to the sol constituent 100 weight section, and it is desirable that it is the 8 - 100 weight section to the acrylic resin impalpable powder 100 weight section.

[0034] The acrylic resin impalpable powder content sol constituent may contain the additive with which a plasticizer, a curing agent, a bulking agent, a thickener, and a foaming agent are illustrated further.

[0035] The phthalic-acid system plasticizer; G 2-ethylhexyl horse mackerel peat as which JIISO nonyl phthalate (DINP), G n-octyl phthalate, G 2-ethylhexyl phthalate, and diheptylphthalate are illustrated as a plasticizer, G 2-ethylhexylazelate, the fatty ester plasticizer with which G 2-ethylhexyl SEBATETO is illustrated; tributyl phosphate and the phosphoric ester system plasticizer with which phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl is illustrated are mentioned, and these plurality may be mixed and used by the ratio of arbitration. A plasticizer is suitably chosen according to the military requirement of the engine performance of the stability of an acrylic resin impalpable powder content sol constituent, hardenability, the degree of hardness after hardening, thermal resistance, viscosity, and compatibility. As for the loadings of the plasticizer in an acrylic resin impalpable powder content sol constituent, it is desirable that it is the 30 - 300 weight section to the acrylic resin impalpable powder 100 weight section.

[0036] The dicyandiamide system curing agent with which the acid hydrazide system curing agent; dicyandiamide as which adipic-acid dihydrazide and sebacic-acid dihydrazide are illustrated, and n-butyl dicyandiamide are illustrated as a curing agent; an addition product with either diethylenetriamine, triethylenetetramine or a hexamethylenediamine and a novolak phenol is used. Specifically, friend KYUA PN-23, MY-24, PN-D, MY-D or PN-H (trade name [ all ] by Ajinomoto [ Co., Inc. ] Co., Inc.), FUJIKYUA FXE-1000 or FXR-1030 (all Fuji formation trade name by Industrial company), and adipic-acid dihydrazide (ADH) are mentioned. A curing agent is suitably chosen by physical properties, such as the melting point and Tg, in consideration of the storage

stability of an acrylic resin impalpable powder content sol constituent, and hardenability.

[0037] The inorganic system bulking agent; playback powdered rubber as which a calcium carbonate, a calcium oxide, talc, the diatom earth, and a kaolin are illustrated as a bulking agent, the organic system bulking agent with which playback coating impalpable powder is illustrated; the hollow object for lightweight-izing as which glass balun and milt balun are illustrated is used. As a thickener, the Gent night, an anhydrous silica, and metallic soap are used. The hydrazine derivative with which a nitroso compound [ with which - dinitrosopentamethylenetetramine is illustrated ], hydrazo JIKARUBON amide, and azo compound [ with which an AZOJI carvone amide is illustrated ], N, and N'4, 4'-oxy-screw (benzene sulfonyl hydrazide) is illustrated as a foaming agent, and the bicarbonate with which a sodium hydrogencarbonate is illustrated are mentioned, and it is used as independent or a composite. A urea may be used as a foaming assistant.

[0038] After carrying out homogeneity kneading of a curing agent, a bulking agent, a thickener, a stabilizer, a flame retarder, and the additive of a foaming agent with a distributed kneading machine the impalpable powder of acrylic resin, an organic diisocyanate polymerization object end block object, an urethane prepolymer end block object, a plasticizer, and if needed, an acrylic resin impalpable powder content sol constituent will be obtained if reduced pressure degassing is carried out.

[0039] The approach of applying an acrylic resin impalpable powder content sol constituent to a base material is suitably chosen by the application of the base material, although it slushes and immersion, spray coating, and brush coating are mentioned for example.

[0040] An acrylic resin impalpable powder content sol constituent is applied, and hardens the coat of this invention with heat. for example, the acrylic resin impalpable powder content sol constituent applied to the base material -- comparatively -- low temperature, for example, 100-160 degrees C, -- a short time -- if it heat-treats, it can be burned and a coat will form. It is much more desirable to perform heat-treatment about 30 minutes at about 120 degrees C. This coat has the outstanding physical properties equivalent to the coat which the polyvinyl chloride plastisol constituent heat-treated.

[0041]

[Example] Hereafter, the acrylic resin impalpable powder content sol constituent which applies this invention is explained concretely.

[0042] The example which manufactured example A-D of manufacture and an urethane prepolymer end block object for the example which manufactured the organic diisocyanate polymerization object end block object is shown in example E-H of manufacture.

[0043] [The example of manufacture of an organic diisocyanate polymerization object end block object]

((A) The example of manufacture) After adding the trimer 174 weight section of tolylene diisocyanate, and the JIISO nonyl phthalate (DINP) 1296 weight section to the flask to which an agitator, a thermometer, and nitrogen installation tubing were attached, the tert-butylphenol 150 weight section and the dibutyl tin JIRAU rate 0.3 weight section were further added to it, and it was made to stir and react to it at 50-80 degrees C under a nitrogen air current. When it was made to react until the absorption peak of the isocyanate radical of 2260cm<sup>-1</sup> was no longer observed, when infrared-absorption-spectrum measurement of the reaction mixture was carried out, the JIISO nonyl phthalate solution including 20% of tolylene diisocyanate polymerization object alkylphenol block object was obtained.

[0044] ((B) The example of manufacture) It replaced with tert-butylphenol and the JIISO nonyl phthalate solution including a tolylene diisocyanate [ 20% of ] polymerization object hydroxybenzoic-acid 2-ethylhexyl ester block object was obtained like the example A of manufacture except having used hydroxybenzoic-acid 2-ethylhexyl ester.

[0045] ((C) The example of manufacture) After adding the trimer 168 weight section of hexamethylene di-isocyanate, and the JIISO nonyl phthalate (DINP) 1272 weight section to an agitator, a thermometer, and the flask to which nitrogen installation tubing was attached, the tert-butylphenol 150 weight section and the dibutyl tin JIRAU rate 0.3 weight section are added to them, and it is made to stir and react to them at 50-80 degrees C under a nitrogen air current. If it is made to react until the absorption peak of the isocyanate radical of 2260cm<sup>-1</sup> is no longer observed, when

infrared-absorption-spectrum measurement of the reaction mixture is carried out, a JIISO nonyl phthalate (DINP) solution including the alkylphenol block object of the hexamethylene di-isocyanate polymerization object of 20% of concentration will be obtained.

[0046] ((D) The example of manufacture) The JIISO nonyl phthalate solution including the methyl ethyl ketone oxime block object of a tolylene diisocyanate polymerization object was manufactured like the example C of manufacture except having replaced with the trimer of hexamethylene di-isocyanate and having used the trimer 174 weight section of tolylene diisocyanate, having considered as the JIISO nonyl phthalate (DINP) 1044 weight section, and having replaced with tert-butylphenol and having used the methyl ethyl ketone oxime 87 weight section.

[0047] [The example of manufacture of an urethane prepolymer end block object]

((E) The example of manufacture) The polyol 1,000 weight section of the mean molecular weight 3,000 which the tolylene diisocyanate 174 weight section added to the flask to which an agitator, a thermometer, and nitrogen installation tubing were attached, and 50Eq of propylene oxide added to 1Eq of glycerols, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.3 weight section were added, and it was made to stir and react at 50-80 degrees C under a nitrogen air current. Subsequently, the methyl ethyl ketone oxime 43.5 weight section was made to trickle and react to this reaction mixture. When it was made to react until the absorption peak of the isocyanate radical of 2260cm<sup>-1</sup> was no longer observed, when infrared-absorption-spectrum measurement of the reaction mixture was carried out, the urethane prepolymer end block object was acquired.

[0048] ((F) The example of manufacture) It replaced with tolylene diisocyanate and the urethane prepolymer end block object was acquired like the example E of manufacture except having used equivalent mixture with 2 and 4'- diphenylmethane diisocyanate (2, 4'-MDI), 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (4 and 4'-MDI).

[0049] ((G) The example of manufacture) It replaced with the polyol which propylene oxide added to the glycerol, and the urethane prepolymer end block object was acquired like the example E of manufacture except having used the polyol of the average molecular weight 3000 in which delta-valerolactone carried out ring opening polymerization to the glycerol.

[0050] ((H) The example of manufacture) It replaced with methyl ethyl ketone oxime, and the urethane prepolymer end block object was acquired like the example E of manufacture except having used dibutyl amine.

[0051] ((I) The example of manufacture) It replaced with methyl ethyl ketone oxime, and the urethane prepolymer end block object was acquired like the example E of manufacture except having used tert-butylphenol.

[0052] ((J) The example of manufacture) The polyol 1500 weight section of the mean molecular weight 3,000 which the hexamethylene di-isocyanate 168 weight section added to the flask to which an agitator, a thermometer, and nitrogen installation tubing were attached, and 50Eq of propylene oxide added to 1Eq of ethylene glycol, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.3 weight section were added, and it was made to react at 50-80 degrees C under a nitrogen air current. Subsequently, the methyl-ethyl-ketone 43.5 weight section was made to trickle and react to this reaction mixture. When it was made to react until the absorption peak of the isocyanate radical of 2260cm<sup>-1</sup> was no longer observed, when infrared-absorption-spectrum measurement of the reaction mixture was carried out, the urethane prepolymer end block object was acquired.

[0053] ((K) The example of manufacture) It replaced with the polyol which propylene oxide added to ethylene glycol, and the urethane prepolymer end block object was acquired like the example J of manufacture except having used the polyol of the average molecular weight 3,000 which 50Eq of propylene oxide added to 1Eq of glycerols.

[0054] [Example of a prototype of an acrylic resin impalpable powder content sol constituent] The example of a prototype of the acrylic resin impalpable powder content sol constituent which applies this invention is shown in examples 1-7 using the organic diisocyanate polymerization object end block object of said example A-D of manufacture, and the urethane prepolymer end block object of example E-H of manufacture, and the example of a prototype of the acrylic resin impalpable powder content sol constituent besides application of this invention is shown in the examples 1-4 of a comparison.

[0055] Five weight sections of 20% solution of the organic diisocyanate polymerization object end

block object acquired in the example A of manufacture, (Example 1) As the urethane prepolymer end block object 8 weight section obtained in the example E of manufacture, and acrylic resin impalpable powder, 24 weight sections of ZEON F-340, The cull seeds PL-10 (Konoshima Chemical trade name) 40 weight section which is carbonic acid calcium as the JIISO nonyl phthalate (DINP) 36 weight section and a bulking agent as a plasticizer, As a curing agent, the 0.5 weight section of friend KYUA PN-23, and after teaching the adipic-acid dihydrazide (ADH) 0.2 weight section to the kneading machine and kneading it for 30 minutes as a curing agent similarly, degassing was carried out and the acrylic resin impalpable powder content sol constituent was obtained.

[0056] (Examples 2-7 and examples 1-4 of a comparison) The organic diisocyanate polymerization object end block object and the urethane prepolymer end block object obtained the acrylic resin impalpable powder content sol constituent like the example 1 except having used what was obtained by either of example A-K of manufacture as given in Table 1.

[0057] In addition, the flame retarder, the foaming agent, and the stabilizer may be added by the acrylic resin impalpable powder content sol constituent if needed. To sealing coating, the flame retarder is unnecessary, a foaming agent may be added by the chipping-proof coating, and a flame retarder may be added.

[0058] [Physical-properties evaluation trial] The evaluation trial of the physical properties of each acrylic resin impalpable powder content sol constituent of examples 1-7 and the examples 1-4 of a comparison was performed as it was the following. Each result is shown in Table 1.

[0059] (Tension shear adhesive strength test) The metal plate with which cation electropainting was given was used as the test piece 25.4mmx90mm test piece. After applying each acrylic resin impalpable powder content sol constituent to 1.0mm in thickness by 25.4mm around, when it was heat-treated for 30 minutes at 120 degrees C to this test piece, the paint film for a trial was formed. About this paint film, it is JIS. That tension shear bond strength was measured according to K-6830. Each example was as strong as 20kg/cm<sup>2</sup> or more, and the example of a comparison was weak as shown in Table 1. Moreover, the condition of the shear fracture side is observed visually, and if it is cohesive failure and is cf and interface destruction, it is shown in af and Table 1. Each example was cohesive failure and each example of a comparison was interface destruction.

[0060] (Storage stability trial) The acrylic resin impalpable powder content sol constituent was stored for ten days at 35 degrees C. The viscosity in 25 degrees C before and behind storage was measured using BH mold viscometer, and it asked for the rate of thickening before and behind storage. All were less than 40% and that of the rate of thickening were good.

[0061] (Yellowing test of a paint film) Each acrylic resin impalpable powder content sol presentation was applied by having used the cation electropainting plate as the base material, and the ground coat with a thickness of 5mm was formed. After heat-treating this for 10 minutes at 140 degrees C, it is top coat further. Super White 326 (Kansai Paint [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make) was applied, and the finishing paint film of 5 micrometers of thickness was formed. Neither was yellowed although the existence of yellowing after using as a test piece what heat-treated this for 20 minutes at 140 degrees C and being exposed in fade meter for 200 hours was observed visually.

[0062] (Elongation-percentage measurement trial) After placing and applying the dumbbell mold spacer which applies each acrylic resin impalpable powder content sol constituent, and serves as that of 1mm of thickness on the glass plate and heat-treating for 30 minutes by 120, it was left for one day at 25 degrees C, and the test piece was produced. 20 degrees C -- constant temperature -- the elongation percentage of the test piece in the condition of constant humidity -- rheometer MODEL It measured by CR-2000D or CR-300 (trade name of the product [ all ] made from SUN SCIENTIFIC CO.LTD). Although examples 1-7 and the example 2 of a comparison showed the extensibility which the elongation percentage all exceeded 200% and was excellent, the examples 1, 3, and 4 of a comparison did not result to 200%, but were bad. [ of extensibility ]

[0063] (Low-temperature characteristic test) The test piece was produced like the aforementioned elongation-percentage measurement trial. - The elongation percentage of the test piece in the inside of 30-degree-C ambient atmosphere was measured with the same rheometer. Although examples 1-7 and the examples 1-2 of a comparison showed the extensibility which the elongation percentage all exceeded 60% and was excellent in spite of low temperature, the examples 3-4 of a comparison did not result to 60%, but were bad. [ of extensibility ]

[0064] (Heat test) After having applied each acrylic resin impalpable powder content sol constituent, forming the paint film for a trial with a thickness of 5mm by using a cation electropainting plate as a base material and heat-treating for 30 minutes at 120 degrees C, additional heat treatment for 60 minutes was performed at 160 more degrees C. Observed, O showed what is not \*\*\*\*\* (ing) the condition on the front face of a paint film, and x showed what is \*\*\*\*\* (ing). Although examples 1-6 and the examples 1-2 of a comparison all were not \*\*\*\*\* (ed) but being excelled in thermal resistance, an example 7 and the examples 3-4 of a comparison were \*\*\*\*\* (ed), and were not good. [ of thermal resistance ]

[0065] (Waterproof trial) After having applied each acrylic resin impalpable powder content sol constituent, forming the paint film for a trial with a thickness of 1mm by using a cation electropainting plate as a base material and leaving it in ordinary temperature on the 1st, it was immersed into 30-degree C water for one day. This was taken out, moisture was wiped, open desiccation was carried out in ordinary temperature, and it considered as the test piece. Next, when a cellophane tape was pulled and it exfoliated in a paint film side and parallel so that it may tear after cutting the paint film in a grid pattern and sticking a cellophane tape, O showed what is 100/100, and x showed what is not. Although examples 1-6 were excellent in the water resisting property, an example 7 and the examples 1-4 of a comparison did not have a good water resisting property.

[0066]

[Table 1]

表. 1

		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
配合量 (重量部)	有機シジアート 重合物の 末端フロック体	製造例A	5			5	5	5			5	
		製造例B		5	5			5				5
		製造例C							5			
		製造例D								5		
	ウレタンプ'レボ'リマー の末端フロック体	製造例E	8		8				8			
		製造例F		8		8				8		
		製造例G					8					
		製造例H					8					
		製造例I						8				
		製造例J								8		
		製造例K									8	
物性評価試験	アクリル樹脂微粉末(セイオノ F-304)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	可塑剤(DINP)	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	充填剤(カルシーズ PL-10)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	硬化剤(アミキュア PN-23)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硬化剤(ADH)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	引張り剪断接着強度試験	強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	24	20	22	22	24	20	24	7	11	14
		剪断破壊面の状態	cf	cf	cf	cf	cf	cf	af	af	af	af
	貯蔵安定性試験	増粘率 (%)	30	35	36	31	33	30	32	30	33	30
	塗膜の黄変試験	黄変の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	伸び率測定試験	20℃の伸び率 (%)	220	230	205	245	200	200	210	130	200	160
低温特性試験	伸び性の良否	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	-30℃の伸び率 (%)	80	90	75	80	60	65	60	70	70	45	55
	伸び性の良否	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱試験	耐熱性の良否	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
	耐水性試験	耐水性の良否	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0067]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained to the detail, the acrylic resin impalpable powder content sol constituent of this invention does not contain polyvinyl chloride resin. The coat which applies this sol constituent and is formed after heat-treatment has the outstanding flexibility equivalent to the coat which the polyvinyl chloride plastisol constituent heat-treated, tensile strength, adhesive strength, extensibility, and the physical properties of endurance.

[0068] An acrylic resin impalpable powder content sol constituent can form a coat in a varnished metal, especially a cation electropainting side simple by heat treatment of low temperature and a short time comparatively. Therefore, it is used as the sealing agent aiming at rust proofing of the car body in the auto industry, the buffer of scattering, filling of a pinhole, etc., a coating agent, and a chipping-proof coating. Furthermore, an existing coat facility and an existing heat treatment facility of a polyvinyl chloride plastisol constituent can be used as it is.

---

[Translation done.]